

VŠB – Technická univerzita Ostrava

Fakulta strojní

Katedra energetiky

Bilance pyrolýzního zařízení

Balance of Pyrolysis Equipment

Autor:

Zuzana Vávrová

Vedoucí práce:

Ing. Stanislav Honus, Ph.D.

Ostrava 2013

Zadání bakalářské práce

Student: **Zuzana Vávrová**
Studijní program: **B2341 Strojírenství**
Studijní obor: **3907R009 Provoz energetických zařízení**
Téma: **Bilance pyrolýzního zařízení**
Balance of Pyrolysis Equipment

Zásady pro vypracování:

1. Popište princip a výhody procesu pyrolýzy.
2. Uveďte příklady využívaných pyrolýzních zařízení.
3. Popište experimentální zařízení, které je předmětem závěrečné práce.
4. Provedte energetickou bilanci tohoto zařízení z hlediska kvantity a kvality vstupních surovin a výstupních produktů a také z hlediska energetické náročnosti provozu.

Seznam doporučené odborné literatury:

- BASU, P. *Biomass Gasification & Pyrolysis: Practical Design and Theory*. 1 edition. Academic Press, 2010. 376 s. ISBN 978-0-12-374988-8.
- CROCKER, M. *Thermochemical Conversion of Biomass to Liquid Fuels and Chemicals*. 1st Edition. Royal Society of Chemistry, 2010. 552 s. ISBN 978-1-84973-035-8.
- DUBOIS, E., MERCIER, A., ELAGROUDY, S. A., WARITH, M. A., LOMBARDI, L., CHERUBINI, F., JUNGMEIER, G. *Energy Recovery*. Nova Science Pub Inc, 2009. 329 s. ISBN 978-1-61728-402-1.
- JUCHELKOVÁ, D. *Odpady, vedlejší produkty a nakládání s nimi*. VŠB - TU Ostrava, 2004. 110 s. ISBN 80-248-0753-X.
- KEPÁK, F. Energetické využití odpadů – pyrolýza a zplyňování. *Energetika*, 2003, 11. s. 363-365.
- OBROUČKA, K. *Termické odstraňování a energetické využívání odpadů*. 1. vydání. VŠB - TU Ostrava, 2003. 143 s. ISBN 80-248-0009-8.
- STAF, M., BURIAN, P. Komplexní experimentální přístup při výzkumu pyrolýzy biomasy. In *Energie z biomasy IV*. Brno: VUT v Brně, 2005. ISBN 80-214-3067-2.

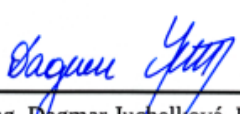
Formální náležitosti a rozsah bakalářské práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.


Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Stanislav Honus, Ph.D.**

Datum zadání: 14.12.2012

Datum odevzdání: 20.05.2013



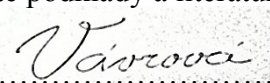

prof. Ing. Dagmar Juchelková, Ph.D.
vedoucí katedry


doc. Ing. Ivo Hlavatý, Ph.D.
děkan fakulty

Místopřísežné prohlášení studenta

Prohlašuji, že jsem celou bakalářskou práci včetně příloh vypracovala samostatně pod vedením vedoucího bakalářské práce a uvedla jsem všechny použité podklady a literaturu.

V Ostravě: 20. 5. 2013

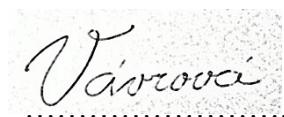
A rectangular box containing a handwritten signature in cursive script, which appears to be "Václav". Below the box is a dotted line.

podpis studenta

Prohlašuji, že

- jsem byla seznámena s tím, že na moji bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména § 35 – užití díla v rámci občanských a náboženských obřadů, v rámci školních představení a užití díla školního a §60 – školní dílo
- беру на ве́домі, że Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava (dále jen „VŠB-TUO“) má právo na nevýdělečně ke své vnitřní potřebě bakalářskou práci užít (§ 35 odst. 3).
- souhlasím s tím, že bakalářská práce bude v elektronické podobě u vedoucího bakalářské práce. Souhlasím s tím, že údaje o kvalifikační práci budou zveřejněny v informačním systému VŠB-TUO.
- было с́jednáno, že s VŠB-TUO, в п́ріпад́е з́ájму з její strany, uzavřu licenční smlouvou s oprávněním užití dílo v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona.
- было с́jednáno, že užití své dílo – bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem VŠB-TUO, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly VŠB-TUO na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše).
- беру на ве́домі, že odevzdáním své práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, bez ohledu na výsledek její obhajoby.

V Ostravě: 20. 5. 2013



podpis

Jméno a příjmení autora práce: Zuzana Vávrová

Adresa trvalého pobytu autora práce: 17. listopadu 1137/27A, 736 01 Havířov-Město

ANOTACE BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Vávrová, Z. *Balance pyrolýzního zařízení: bakalářská práce*. Ostrava: VŠB – Technická univerzita Ostrava, Fakulta strojní, Katedra energetiky, 2013, 42 s. Vedoucí práce: Honus, S.

Bakalářská práce je zaměřena na energetickou bilanci poloprovozního pyrolýzního zařízení pro zpracování odpadní pryže. V úvodu je popsán proces pyrolýzy, její základní druhy, výstupní produkty a porovnání s jinými termickými metodami. Další část práce se zabývá popisem experimentálního zařízení a jednotlivých testů. V následující praktické části práce jsou na základě výsledků experimentálních měření stanoveny kvantitativní a kvalitativní vlastnosti výstupních produktů, a poté efektivnost celého procesu.

ANNOTATION OF BACHELOR THESIS

Vávrová, Z. *Balance of Pyrolysis Equipment*. Ostrava: VŠB – Technical University of Ostrava, Faculty of Mechanical Engineering, Department of Energy Engineering, 2013, 42 p. Thesis head: Honus, S.

This Bachelor thesis is focused on the energy balance of pyrolysis pilot equipment for treatment of waste rubber. The introduction describes the process of pyrolysis, its basic types, output products and comparison with other thermal methods. Another part of the thesis deals with description of experimental equipment and individual tests. In the following part of thesis are set out, based on the results of experimental measurements, quantitative and qualitative qualities, then the efficiency of the pyrolysis process is determined.

Tato bakalářská práce byla vypracována v rámci projektu Příležitost pro mladé výzkumníky, reg. č. CZ.1.07/2.3.00/30.0016, podpořeného Operačním programem Vzdělávání pro konkurenceschopnost a spolufinancovaného Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.

Děkuji především panu Stanislavu Honusovi za poskytnuté konzultace při přípravě mé bakalářské práce.

Obsah

1. Úvod	9
2. Pyrolýza	10
2.1 Pomalá pyrolýza	12
2.2 Rychlá pyrolýza	12
3. Porovnání procesu pyrolýzy s jinými termickými metodami zpracování odpadů	14
3.1 Spalování	14
4. Výhody pyrolýzního zpracování odpadů	16
5. Odpady vhodné pro pyrolýzní zpracování	17
5.1 Pneumatiky	17
6. Pyrolýza pneumatik	19
6.1 Pyrolýzní plyn	19
6.2 Pyrolýzní olej	19
6.3 Pyrolýzní koks	20
7. Příklady využívaných pyrolýzních zařízení ve světě	21
7.1. Pyrolýzní technologie využívané pro likvidaci odpadů	21
8. Pyromatic	24
9.1 Podmínky pyrolýzního zpracování a měřicí místa	26
9.2 Výsledky a diskuze	28
10. Závěr	40
11. Seznam použité literatury	41

Seznam použitých značek a symbolů

P	[kW]	tepelný příkon
Q_i	[MJ.kg ⁻¹], [MJ.m ⁻³ _N]	výhřevnost produktu
$Q_{i,i}$	[MJ.kg ⁻¹], [MJ.m ⁻³ _N]	výhřevnost jednotlivých složek
Q_n	[MJ.kg ⁻¹], [MJ.m ⁻³ _N]	spalné teplo
$Q_{n,n}$	[MJ.kg ⁻¹], [MJ.m ⁻³ _N]	spalné teplo jednotlivých složek
\dot{m}	[kg.s ⁻¹]	hmotnostní průtok
n	[1]	přebytek vzduchu
p	[Pa]	tlak procesu
t	[°C]	teplota procesu
ω_i	[%]	zastoupení dané složky v plynu

1. Úvod

Každou minutu se ve světě vyprodukuje velké množství odpadních materiálů; ten je v lepším případě dále využíván, v tom horším případě, který je však mnohem častější, končí tyto odpady na skládkách (mnohdy i skládkách černých), kde již nenajdou své další využití. Proto je nutné se na tento problém zaměřit a hledat alternativní řešení, kterými by se daly odpady zhodnotit jak materiálově, tak i energeticky. Jestliže již jednou byla energie do těchto materiálů vložena, proč bychom ji nemohli dále využít, například pro výrobu tepla, elektrické energie či jiných surovin?

Z těchto důvodů jsem si vybrala proces pyrolýzy, který se objevil již v minulosti, avšak až v dnešní době by se mohl významně podílet na řešení problémů s odpadním materiálem. Proto zpracovávám bilanci pyrolýzního zařízení, aplikovanou na odpadní pneumatiky (odpadní pryž).

Odpadní pneumatiky jsem si vybrala hlavně proto, že je to materiál, který se velice rychle hromadí a v budoucnu jeho množství bude stále narůstat, a to hlavně díky automobilovému a leteckému průmyslu. Jelikož takové množství odpadních pneumatik nelze v současnosti všechno zpracovat, chtěla jsem tak poukázat na možnost jejich využití v pyrolýzním zařízení.

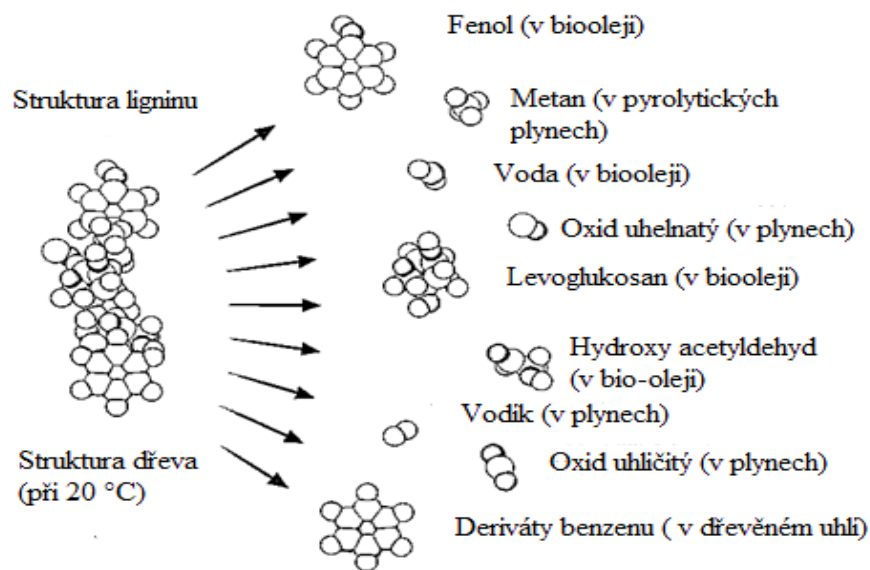
Dalším záměrem mé bakalářské práce je, zhodnotit výstupní produkty vzniklé pyrolýzou odpadních pneumatik, zjistit jejich kvantitativní a kvalitativní vlastnosti a jejich závislost na teplotě pyrolýzního procesu a nakonec zhodnotit celkovou efektivnost procesu.

2. Pyrolýza

Pyrolýza patří mezi termické metody zpracování organických materiálů, kdy je zejména využívána pro zpracování odpadních materiálů. Hlavní charakteristikou pyrolýzy je, že při jejím procesu dochází k rozkladu organických látek za relativně nízkých teplot ($400\div 800\text{ }^{\circ}\text{C}$) a probíhá bez přístupu oxidačního média, jímž může být například kyslík, vzduch, vodní pára aj. [3]; tím se výrazně liší od jiných termických metod jako je zplyňování nebo spalování. Jelikož dochází k rozkladu látek bez oxidačního média, redukuje se tím tak vznik nebezpečných látek (dioxinů aj.).

Během procesu pyrolýzy se ze složitějších (vysokomolekulárních) organických látek stávají jednodušší těkavé produkty a rovněž vzniká tuhý uhlíkatý zbytek („koks“)[12]; na obrázku č. 1.1 lze vidět, co se děje se strukturou dřeva během procesu pyrolýzy, jak se ze základní stavební složky dřeva (ligninu) utváří jednodušší látky, jako jsou: metan, fenol... [5]

Proces pyrolýzy lze rozčlenit do tří fází. První fází pyrolýzního procesu je sušení, které probíhá při teplotách okolo $200\text{ }^{\circ}\text{C}$; zde dochází k odpaření vody a již tady může docházet k uvolnění prvních par těkavých uhlovodíků. Další fází je tzv. suchá destilace ($300\div 500\text{ }^{\circ}\text{C}$), při které se vytváří jednodušší kapalně a plynné organické produkty a zároveň se produkuje pevný uhlíkatý zbytek. V tomto rozmezí teplot se uvolňuje velké množství plynů (nejvíce se pak tvoří metan). V poslední fázi, při teplotách nad $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, se již plyny nevytvářejí a v reaktoru zůstává pouze tuhý zbytek („polokoks“); z produktů suché destilace se stávají stabilnější plyny, jako jsou: vodík H_2 , oxid uhličitý CO_2 , oxid uhelnatý CO , metan CH_4 ... jakmile teplota začne překračovat hranici $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, pak již z reaktoru odchází jen plynné produkty a z polokoksu se začíná tvořit koks.[1] [11][16]



Obrázek1.1 Rozklad molekul dřeva při procesu pyrolýzy [5]

Hlavními a zároveň energetickými produkty pyrolýzy jsou [5] :

- Pyrolýzní koks (tuhá fáze)
- Pyrolýzní olej (kapalná fáze)
- Pyrolýzní plyn (plynná fáze)

Výtěžnost těchto produktů závisí především na složení vstupního materiálu, teplotě, rychlosti ohřevu, tlaku, konstrukci pyrolýzní jednotky atd. [11]

Produkty pyrolýzního zpracování je možno spotřebovat ve vlastním procesu pyrolýzy (příkladem je využití pyrolýzního plynu jako plynu topného), avšak lze je také dobře energeticky zhodnotit dalšími způsoby, a to například k výrobě elektrické energie, páry... Jinou možností je použít vyčištěný pyrolýzní plyn jako topný plyn pro motory kogeneračních jednotek a spalovacích turbín.

Pro pyrolýzu je důležitým faktorem teplota, při níž probíhá. Se změnou teploty se mění jak spalné teplo (výhřevnost) jednotlivých produktů, množství topného plynu potřebného pro průběh procesu a rovněž se, se vzrůstající teplotou, mění množství plynných produktů na úkor produktů kapalných [8]. Dle dosažené teploty lze pyrolýzu rozdělit na [11]:

- Nízkoteplotní – reakční teploty se pohybují do 500 °C
- Středně teplotní – 500÷800 °C
- Vysokoteplotní – reakční teploty jsou vyšší než 800 °C

Dalším možným dělení pyrolýzního procesu je dle rychlosti ohřevu materiálu, a dobou setrvání plynných produktů v reaktoru: [3]

- Pomalá pyrolýza
- Rychlá pyrolýza

2.1 Pomalá pyrolýza

Pomalá pyrolýza je často označována jako karbonizace (zuhelnatění), je však možné pomalou pyrolýzu dále rozdělit na pyrolýzu konvenční viz tabulka 2.1.

Karbonizace je nejstarší formou pyrolýzy, jenž se hlavně využívala pro výrobu dřevěného uhlí. Při karbonizaci je surovina pomalu zahřívána na poměrně nízkou teplotu (400 °C) [3]

Obecně probíhá pomalá pyrolýza za relativně nízkých teplot (400÷600 °C - teploty jsou v porovnání s rychlou pyrolýzou nižší). Vyznačuje se dlouhou dobou setrvání plynných produktů v pyrolýzním reaktoru; doba setrvání se pohybuje v rozmezí pár minut až několika dní. Hlavním produktem pomalé pyrolýzy je pyrolýzní koks, jenž může dosahovat výhřevnosti až 30 MJ.kg⁻¹ a slouží rovněž jako cenné palivo, které je možné využít pro výrobu elektrické energie či tepla. [3]

2.2 Rychlá pyrolýza

Rychlá pyrolýza je charakterizována teplotou 500÷900 °C a krátkou dobou setrvání prchavých produktů v reaktoru, tato doba je menší než několik sekund či milisekund. Vstupní surovina by proto měla být upravena na požadovanou velikost, aby byl průběh reakce co nejlepší. Hlavním produktem rychlé pyrolýzy je pyrolýzní olej (70% až 75% hmotnosti vstupní suroviny), který má své široké využití [2]. Rychlá pyrolýza se dále dělí na bleskovou pyrolýzu (doba setrvání je menší jak jedna sekunda) a ultra-rychlou pyrolýzu (doba setrvání je menší než půl sekundy). Dnes se rychlá pyrolýza uplatňuje zejména pro zpracování biomasy, jejímiž produkty jsou bioolej a dřevěné uhlí. [3] V tabulce 2. 1. je možno vidět výsledné produkty, které vznikají různými pyrolýzními procesy.

Pyrolýzní proces	Doba setrvání	Výsledný produkt
Karbonizace	dny	Pyrolýzní koks (dřevěné uhlí)
Konvenční pyrolýza	5÷30 min	koks, olej, plyn
Rychlá pyrolýza	< 2 s	olej
Blesková pyrolýza	< 1 s	olej, plyn
Ultra rychlá pyrolýza	< 0,5 s	plyn

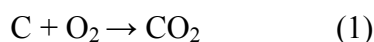
Tabulka 2.1 Charakteristiky některých pyrolýzních procesů [3]

3. Porovnání procesu pyrolýzy s jinými termickými metodami zpracování odpadů

Pro porovnání s pyrolýzou jsem si vybrala zplyňování a spalování, které dle mého patří mezi nejvíce využívané termické metody zpracování materiálů resp. odpadů. Tyto metody jsou používány zejména proto, že redukují značný objem surovin různých vlastností; zároveň odstraňují převážnou část jejich nebezpečných vlastností a přeměňují jejich chemickou energii na energii dále pro nás využitelnou (elektrická energie a teplo). I přesto, že jsou tyto metody finančně nákladné a produkují se při nich emise, je toto řešení zdaleka efektivnější než ukládání na skládky. [12]

3.1 Spalování

Při spalování dochází k přeměně chemické energie, která je obsažena v palivu, na energii tepelnou. Jde o exotermický proces probíhající za přístupu kyslíku, za stechiometrických nebo podstechiometrických podmínek. Stechiometrické množství kyslíku udává minimální potřebné množství kyslíku pro zreagování s hořlavinou. [14] To můžeme například pozorovat na rovnici spalování uhlíku (1):



Spalování probíhá při teplotách od 800 °C až 1300 °C, s ohledem na spalovaný materiál [11]. Při spalování rovněž dochází k tvorbě nežádoucích produktů, jako jsou oxidy dusíku NO_x, oxidy síry a také oxidu uhličitého CO₂, jenž patří mezi tzv. skleníkové plyny, které zapříčiňují globální oteplování. Kvůli těmto nežádoucím produktům se ke spalovnám instalují zařízení pro čištění spalin.

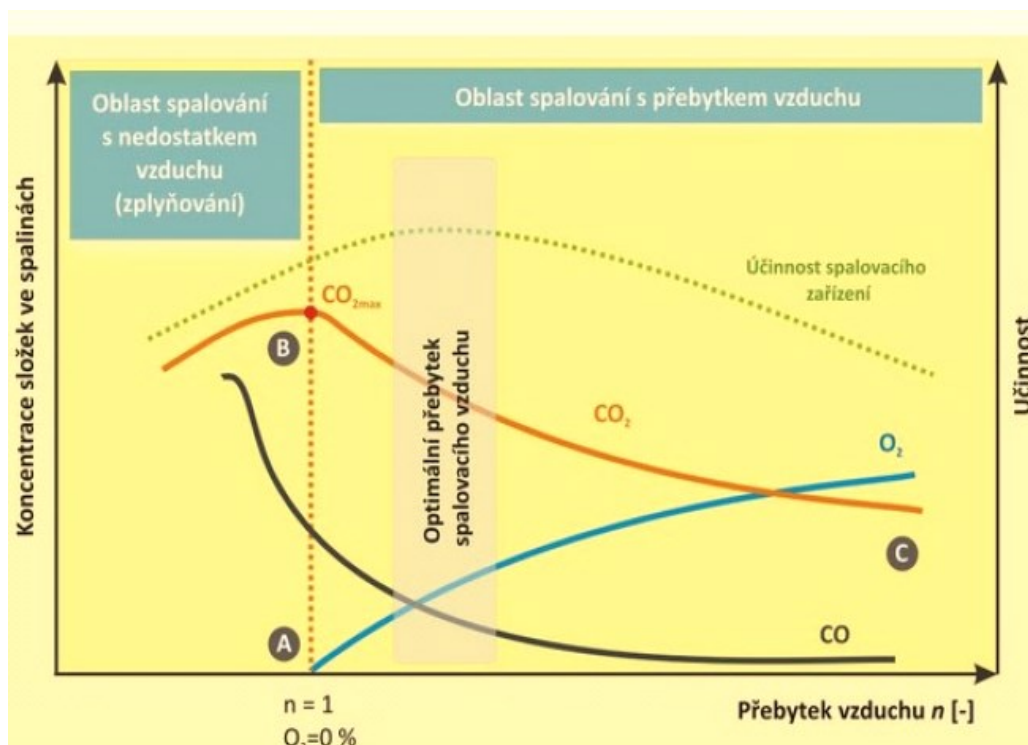
3.2 Zplyňování

Je jednou z dalších termických metod využívaných pro zpracování odpadních materiálů. Probíhá za podstechiometrických podmínek, kde zplyňovacím médiem může být např. vodní pára, vodík, kyslík aj. Při zplyňování dochází (při teplotách 700 °C až 1000 °C) k přeměně uhlíkatých látek na hořlavé plyny, vzniká takzvaný syntézní plyn, který je možné jak materiálově, tak i energeticky využít. Syntézní plyn lze využít pro výrobu metanolu, syntézních paliv nebo v procesech plynových turbín nebo na plynovém motoru. [12][13].

Rovnice zplyňování uhlíku ukazuje rozdíl oproti jeho spalování (2).



To, jak se mění množství CO_2 a CO v závislosti na přebytku vzduchu (resp. oxidačního činidla) při spalování a zplyňování můžeme pozorovat na obrázku č. 3.1 a celkové porovnání termických metod zpracování odpadů pak v tabulce č. 3.2.



Obrázek 3.1 Vliv přebytku spalovacího vzduchu na účinnost a kvalitu spalování [14]

název	spalování	zplyňování	pyrolýza
teplota t [°C]	800-1300	700-1000	400-800
tlak p [MPa]	$>0,1$	$\approx 0,1$	$< 0,1$
přebytek n [1]	≥ 1	< 1	0
produkty	spaliny, tuhý zbytek (popel struska)	Syntézní plyn, dehty, tuhý zbytek	plyn, olej, koks
příprava materiálu	Sušení, odplynění	sušení, odplynění	sušení

Tabulka 3.2 Porovnání spalování, zplyňování a pyrolýzy[13]

4. Výhody pyrolýzního zpracování odpadů

V pyrolýzní jednotce může být zpracováno rozsáhlé množství odpadních materiálů a to i odpady, které mají nebezpečné vlastnosti.

Jelikož proces pyrolýzy probíhá bez přístupu oxidačních činidel, snižuje se tím tak tvorba nežádoucích emisí a zároveň je důležité, že nedochází k tvorbě toxických plynů. Proces dokáže být energeticky samostatný a v provozu po celý rok. Už jen samostatnost provozu je výhodou, ale existuje i jiná výhoda, kterou je, snížení nároků na skladování odpadů, jež jsou zpracovávány v pyrolýzní jednotce. Všechny produkty pyrolýzního procesu jsou využitelné a mohou být dále zpracovávány. Mezi další přínosy rovněž patří vysoká účinnost procesu, nulový zápach a vysoká bezpečnost provozu. [5]

Další výhodou pyrolýzního zpracování odpadů je, že vzniká odpadní teplo, které lze využít, jak pro sušení vstupního materiálu, tak pro ohřev vody či vytápění. Toto odpadní teplo vzniká například z výfukových plynů. [4]

Pyrolýzní produkty mají široké uplatnění, mohou být využívány jako palivo, lze jich použít pro výrobu různých materiálů, také v kogeneraci pro výrobu tepla a elektřiny a to vše díky odpadním materiálům.

5. Odpady vhodné pro pyrolýzní zpracování

Obecně je pro pyrolýzní zpracování vhodný jakýkoliv materiál, který obsahuje organické látky. I když je takových látek nespočetně, musí být bráno v potaz, jak se daný materiál chová, pokud je vystaven tepelným účinkům; příkladem takového nežádoucího chování materiálu je spékavost.

Hlavním odpadním materiálem, o který se v této práci zajímám, jsou:

- Pneumatiky

Nejsou to však jediné odpady, které jsou vhodné pro pyrolýzní zpracování; jsou to rovněž [4] :

- Různé druhy olejů
- Kaly
- Kaly klasifikované jako nebezpečné
- Tříděný komunální odpad
- Odpadní biomasa

5.1 Pneumatiky

Pneumatiky řadíme typově mezi ostatní odpad, (kde také patří například: elektroodpad, nebezpečný odpad aj.) který jen v České republice zaujímá 35% z celkového komunálního odpadu. Pro představu, již v roce 2000 se jen v západní Evropě vyrobilo přibližně přes dva miliony tun pneumatik. [10] Dnes jsou tato čísla mnohonásobně větší. Dokonce se do budoucna odhaduje, že v roce 2015 by se mělo celosvětově vyrobit 3,3 miliard pneumatik a to zejména kvůli rostoucím nárokům automobilového a leteckého průmyslu. [9]

Pneumatiky mají velmi malou životnost, což znamená, že se rychle stávají odpadem (tzv. ojetými - odpadními pneumatikami) a velice rychle se hromadí.

Ojeté pneumatiky jsou v dnešní době nejvíce využívány v cementárnách, kde slouží jako vynikající alternativní palivo. Cementárny spalují buď celé pneumatiky, nebo pneumatiky ve formě granulátu. Uvádí se, že výhřevnost pneumatik se pohybuje okolo 25 až 30 MJ.kg⁻¹, čímž dostatečně nahrazují jiná paliva. Oproti běžným spalovnám mají cementárny značnou výhodu v tom, že dokáží zpracovat pneumatiky jak energeticky, tak i materiálově (tzn., že popel vzniklý při spálení pneumatik dokáží cementárny využít a nemusí jej speciálně ukládat). [6].

Další možnost je vyrobit z ojetých pneumatik pneumatiky „nové“ tzv. protektory. Protektorovaná pneumatika je sice levnější než pneumatika nová, avšak její kvalita a jízdní vlastnosti se zhoršují. Další nevýhodou je, že se pneumatika nedá protektorovat vícekrát než dvakrát a to kvůli kostře pneumatiky, která je během protektorování vystavována vysokým teplotám, čímž je znatelně oslabována.

Pneumatiky lze také přidávat do vozovek pro snížení hluku, dále se dají využívat pro výrobu kanálových mříží nebo je lze použít při výrobě chodníkových dlaždic.

Výhodnější je však pneumatiky využít jak materiálově, tak i energeticky. Jedním z takovýchto optimálních způsobů je právě pyrolýzní zpracování.

6. Pyrolýza pneumatik

Tato kapitola je z převážné části inspirována literaturou [7].

Před samotným procesem pyrolýzy je ve většině případů nutné pneumatiku upravit na požadovanou velikost (granulometrii). Granulometrie pneumatik pak závisí na konstrukci pyrolýzní jednotky. Samotné drcení pneumatik je finančně náročné; čím menší je nadrcený materiál, tím více narůstá cena. Takto nadrcené pneumatiky mohou být různě mixovány s jiným odpadním materiálem.

Obecně je pneumatika složena z pryže (60-65%), sazí (29-31%), oxidu zinečnatého, síry a dalších látek. Pneumatika je z materiálového hlediska velmi vhodná pro pyrolýzní zpracování.

Na obrázku 6.1 je vidět, jak přibližné procentuální zastoupení obsahu hořlaviny v odpadních pneumatikách, tak i množství primárních produktů, které získáme pyrolýzním zpracováním pneumatik. (pozn. složení pneumatik se může lišit).

Primárními produkty pyrolýzy pneumatik pak jsou:

- Pyrolýzní plyn
- Pyrolýzní olej
- Pyrolýzní koks

6.1 Pyrolýzní plyn

Pyrolýzní plyn je složen z lehkých uhlovodíků (tzn., že počet atomů uhlíku není vyšší než 6 – metan, etan, propan atd.) dále obsahuje H_2 , CO , CO_2 ...[15]

Tento plyn má vysokou výhřevnost, je proto vhodný k výrobě elektrické energie nebo jej lze zpětně použít v samotném procesu pyrolýzy pro vytápění pyrolýzního reaktoru, čímž se zajistí soběstačnost provozu pyrolýzní jednotky. Pokud zvyšujeme teplotu procesu, můžeme pozorovat nárůst objemového toku pyrolýzního plynu na úkor jiného produktu[15].

6.2 Pyrolýzní olej

Pyrolýzní olej je tvořen těžkými uhlovodíky, zároveň je vysoce aromatický a rovněž obsahuje malé množství síry. Olej vyráběný z pneumatik se velmi podobá surové naftě. Stává se tak vhodným alternativní palivem pro palivářský průmysl. Není to, však jediný způsob jakým je možné pyrolýzní olej zpracovat; může sloužit k výrobě sazí, jakožto sekundárního

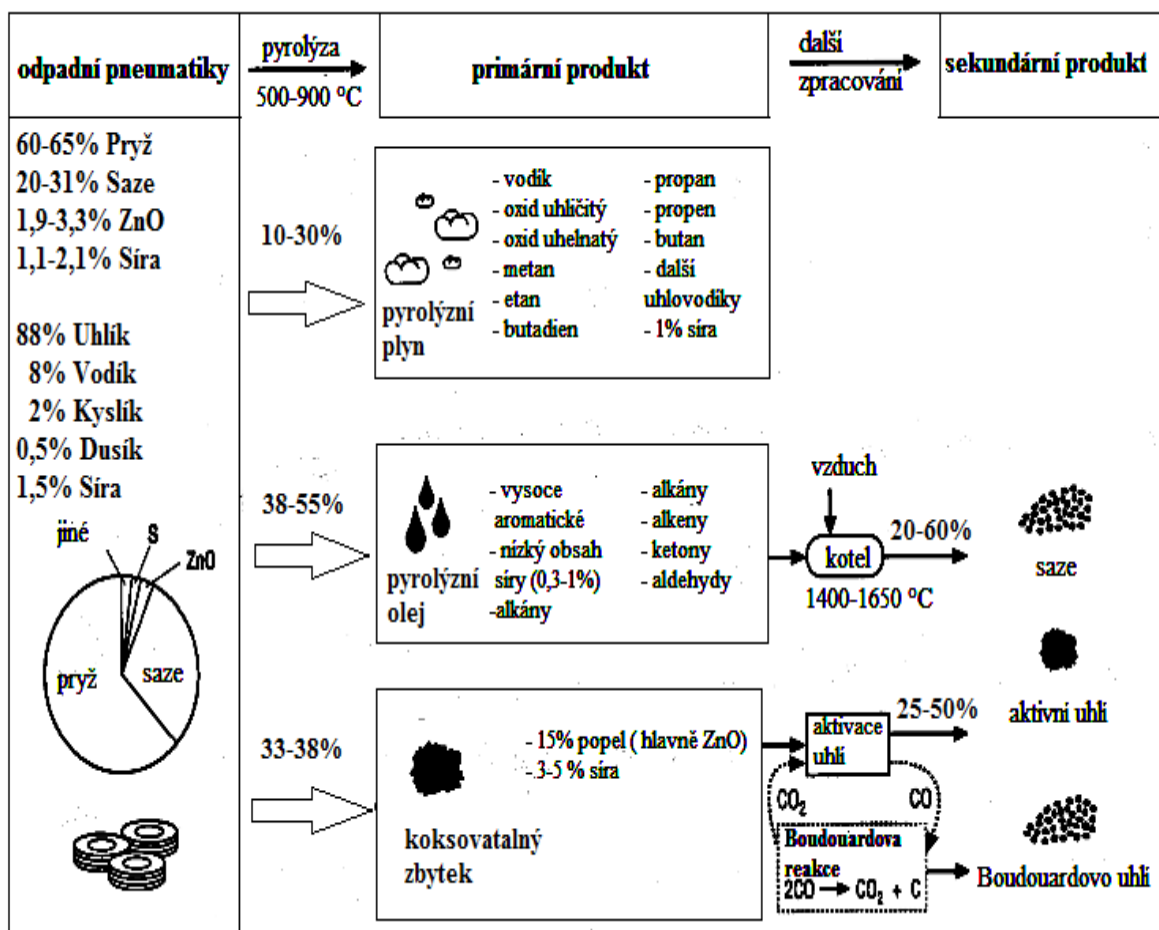
produkt pyrolýzního zpracování. Jelikož jsou saze potřebné pro výrobu pneumatik lze pak říci, že se jedná o formu recyklace pneumatik. [7]

6.3 Pyrolýzní koks

Tento tuhý zbytek lze využít jako palivo pro různá spalovací nebo zplyňovací zařízení. Tuhý zbytek má vysoký obsah uhlíku a minimální množství prchavé hořlaviny, lze je proto považovat za velmi dobré palivo.

Aktivací uhlí nebo Boudouardovou reakcí lze z pyrolýzního koksu vytvořit sekundární produkty, jimiž jsou: aktivní uhlí nebo Boudouardovo uhlí.

Aktivní uhlí je velice pórovité, díky této vlastnosti dokáže absorbovat spoustu různých chemických látek, které mohou být i toxické. Má proto velmi široké využití, např. pro čištění plynů, výrobu vody aj. [7]



Obrázek 6.1 Primární a sekundární produkty pyrolýzního zpracování odpadních pneumatik [7]

7. Příklady využívaných pyrolýzních zařízení ve světě

Celá kapitola je zpracována dle literatury [1][16].

Pyrolýzní zařízení se využívají již od 19. století, kdy byly používány pro výrobu parafínu a olejů. Velký rozmach pyrolýzních zařízení bylo možno pozorovat v období druhé světové války, kdy za pomoci pyrolýzních jednotek bylo z uhlí vyráběno pohonné palivo. Pak na nějakou dobu byla tato technologie „zapomenuta“, dokud se neobjevily problémy s odpadem. Pyrolýzní technologie jsou a byly využívány zejména pro:

- zpracování uhlí
 - Technologie Lurgi
 - Technologie COED
- zpracování biomasy
 - technologie BTG
 - technologie Pyrovac
 - technologie BioTherm
 - technologie BTO
- likvidaci odpadů

Každé pyrolýzní zařízení je konstruováno tak, aby vyhovovalo zpracovávanému materiálu (množství, vlastnosti, velikost), teplotám při níž pyrolýzní proces má probíhat, atd. Během výzkumů a návrhů pyrolýzních zařízení, která zaznamenala svůj největší rozmach během 70. let minulého století, je možné sledovat mnohá konstrukčních řešení, jako jsou různé konstrukce pyrolýzních reaktorů, způsoby ohřevu materiálu aj.

Přestože jsou pyrolýzní zařízení pro zpracování biomasy a uhlí velice zajímavá a z hlediska pyrolýzy biomasy v dnešní době velmi diskutována a atraktivní, osobně se zaměřuji především na pyrolytické zpracování odpadů, zejména pak pneumatik.

Pyrolýzních zařízení na zpracování odpadů (pneumatik) bylo nebo stále je v provozu poměrně velké množství, vybrala jsem tedy pro tuto práci jen několik zařízení. Ne všechna zařízení zůstala v provozu, avšak přesto se najdou i taková, která zaznamenaly a zaznamenávají značný úspěch.

7.1. Pyrolýzní technologie využívané pro likvidaci odpadů

Hlavním důvodem pyrolýzního zpracování odpadů je využití energie, která je v odpadech obsažena a dále ji využít například pro výrobu elektrické energie a tepla. Pro pyrolýzu

odpadů bylo využito několik druhů reaktorů (př.: šachtové pece, reaktor s fluidním ložem, reaktory tvořící rotační buben...).

Technologie SBV (Schwel- Brenn- Verfahren)

Tato pilotní technologie byla vyvinuta společností Siemens, pro zpracování směsného komunálního odpadu (SKO) v množství 200 kg/h. Před samotným vstupem do jednotky je odpadní materiál drcen a šnekovým dopravníkem přemístěn do rotační pece, ve kterém je vystaven teplotám $400 \div 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ (nepřímý ohřev).

Na základě tohoto pilotního zařízení bylo v roce 1994 uvedeno do provozu komerční zařízení; ovšem vyskytlo se několik poruch (špatné dávkování, nedokonalý ohřev pece aj.), které nakonec zapříčinili roku 1998 odstavení zařízení a následné ukončení provozu (firma Zweckerband, která si tuto technologii objednala, po těchto potížích odstoupila od smlouvy).

Kobe steel

Kobe steel je japonská firma, která jako jedna z mála testovala pilotní pyrolýzní zařízení na zpracování pneumatik. Pneumatiky před samotným zpracováním musely být nadrceny přibližně na velikost 30mm. Množství, které toto zařízení dokázalo zpracovat, bylo až 200 kg/h. Takto nadrcený materiál byl dopravován šnekovým dopravníkem do zvenčí ohřívaného otočného bubnu. Zvláštností tohoto pyrolýzního zpracování je, že před samotným vstupem materiálu do bubnu, byl buben profouknut dusíkem.

Provoz probíhal při teplotách okolo $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ (buben však dokázal odolati i teplotám blízkým se $800\text{ }^{\circ}\text{C}$) a doba setrvání materiálu v reaktoru byla cca 20 minut. Problém, který musel být během testování pyrolýzní jednotky řešen, bylo spékání pneumatik, jež narušovalo správný chod jednotky. Dodatečně muselo být nainstalováno seškrabovací zařízení, které průběžně odstraňovalo nánosy.

Na základě výsledků, které firma obdržela z pilotního projektu, nechala vyrobit prototyp zařízení, který byl úspěšně v provozu několik let. Hlavním cílem této jednotky bylo produkovat vysoce kvalitní koks, jenž by mohl být na trhu konkurenceschopnou surovinou. To se však nestalo

Kvůli ekonomickým důvodům Kobe Steel odstavila jednotku z provozu.

Ebara

Většina evropských pyrolýzních jednotek byla časem odstavena, avšak to neznamená, že by nebyla provozu schopna.

Příkladem funkčnosti je japonský proces Ebara, díky kterému je od roku 2000 spuštěno první zařízení, které dokáže zpracovat téměř jakýkoliv odpad; a v roce 2008 již bylo v provozu takovýchto zařízení šest.

Do pyrolýzního reaktoru je přiváděn hrubě drcený odpad. Samotná pyrolýza pak probíhá v reaktoru s fluidní vrstvou, jež je tvořena pískem. Vše probíhá při teplotách okolo 500÷600 °C.

Odpady zpracovávané v jednotce mohou obsahovat pozůstatky těžších nespalitelných zbytků (př. kovy), které propadávají pyrolýzním reaktorem - lze je vytřídit a dále zhodnotit.

Z pyrolýzního reaktoru nám vystupuje vzniklý plyn společně s popílkem a částicemi koksů do cyklónové spalovací komory. Zde je za vysokých teplot plyn spalován a zároveň je díky odstředivé síle oddělován popílek od plynu, jež se zachycuje na stěnách cyklónu, po kterých následně stéká ve formě strusky do vodního uzávěru, kde je prudce ochlazen a tzv. vitrifikován.

Z cyklónové spalovací komory vycházejí spaliny, které vstupují do spalínového kotle, kde se vytváří pára, jenž se dále využívá pro výrobu energie.

8. Pyromatic

Pyromatic je poloprovozní pyrolýzní jednotka určena pro zpracování odpadů, výrobu tepla a elektrické energie, nacházející se v Ostravě Vítkovicích. Dokáže zpracovat až 150 kg materiálu za hodinu. Samotný pyrolýzní proces probíhá při teplotách 500÷800 °C. Na přípravě a testování této jednotky se podílela Vysoká škola Báňská a klastr Envicrack. Předchůdcem Pyromaticu bylo pilotní zařízení s názvem Pyrotronic (2003), který prošel náročnými testy, několika úpravami a modifikacemi. [5]

Pyromatic je tvořen (viz obr. 8.2):

- Násypka
- Dávkovací šnek
- Šnekový reaktor
- 5 hořákových sekcí
- Cyklón
- 2-stupňové chlazení

K pyrolýznímu zařízení jsou připojena další technická zařízení, která umožňují uskutečnit celý technologický proces (př. pásový dopravník, měřicí přístroje...).

Materiál, který je určený pro pyrolýzní zpracování v jednotce Pyromatic, je upravován, vážen a následně pomocí pásového dopravníku transportován do vzduchotěsné násypky, ze které je pomocí dávkovacího šneku dávkován do pyrolýzního šnekového reaktoru. [1] [15]

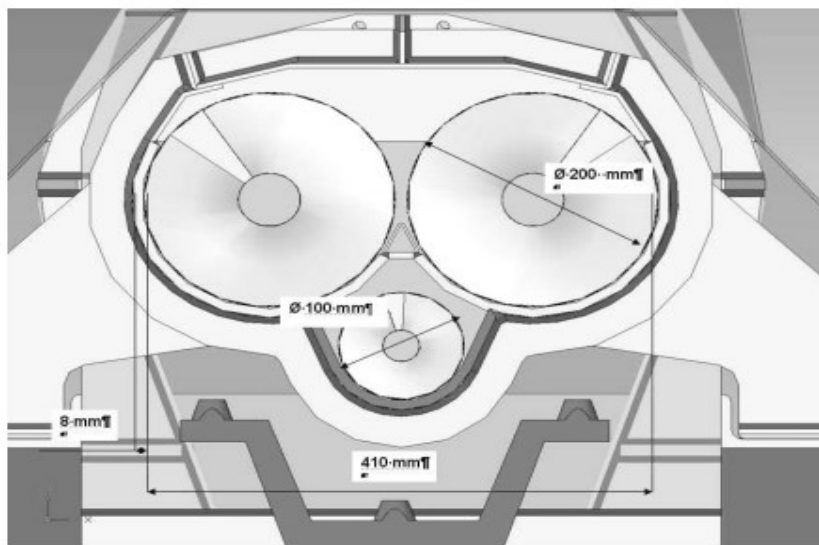
Pyrolýzní reaktor je tvořen trojicí šneků viz obr 8.1 (dvěma primárními a jedním sekundárním), které mají činnou délku 4000 mm. Tyto šneky lze regulovat změnou otáček v závislosti na tom, jak dlouho má surovina setrvat v reaktoru. [1]

Vyhřívání reaktoru probíhá nepřímo pomocí hořáků na ZP, které jsou rovnoměrně rozloženy po celé délce reaktoru a umožňují regulovat vyhřívání jednotlivých sekcí. [15]

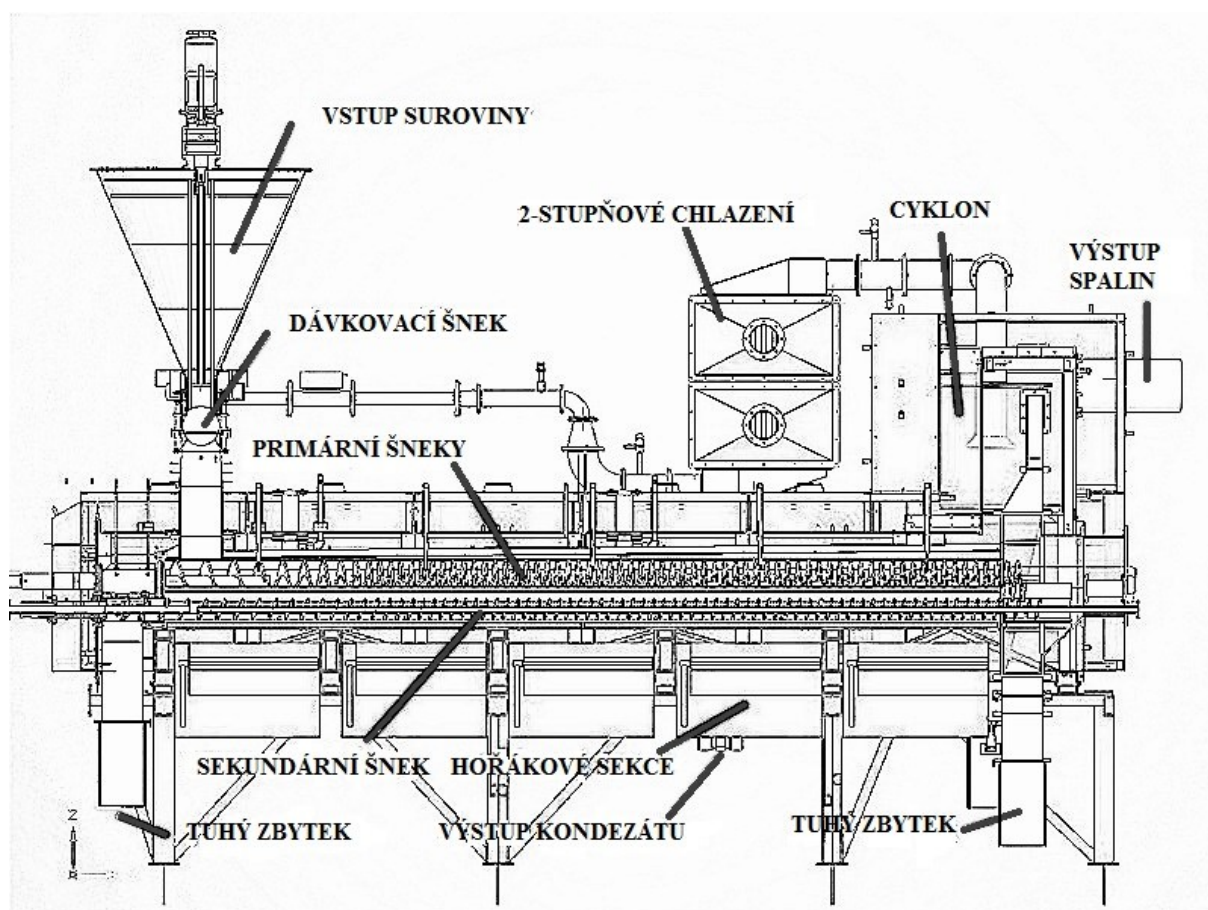
V pyrolýzním reaktoru se tvoří tuhý zbytek, který je shromažďován v zásobníku. Dále se zde tvoří pyrolýzní plyn, který je odváděn do cyklónu a následně do 2-stupňového chlazení (voda, vzduch). [15]

V cyklónu se z pyrolýzního plynu odloučí zbylé pevné nečistoty; takto vyčištěný plyn pak postupuje do 2 - stupňového chladiče. Prvně vstupuje do vzduchového chladiče a následně do chladiče vodního, kde je vzniklý pyrolýzní plyn podchlazen tak, aby již dále nekondenzoval. Pyrolýzní plyn se tedy při chlazení rozdělí na dvě fáze: kapalnou a plynnou.

Vzniklý kondenzát je shromažďován v zásobníku na kapalnou fázi a ochlazený pyrolýzní plyn je odváděn do zásobníku určeného pro plynnou fázi. [15] [1]



Obrázek 8.1 čelní pohled na dopravní šneky s hořákem [1]



Obrázek 8.2 schéma pyrolýzní jednotky Pyromatic [4]

9. Bilance pyrolýzního zařízení

9.1 Podmínky pyrolýzního zpracování a měřící místa

Zhodnocení pyrolýzního zpracování jsem prováděla za účelem zjištění bilance poloprovozního pyrolýzního zařízení, určení kvality a kvantity výstupních produktů a zároveň proto, abych zhodnotila efektivnost provozu.

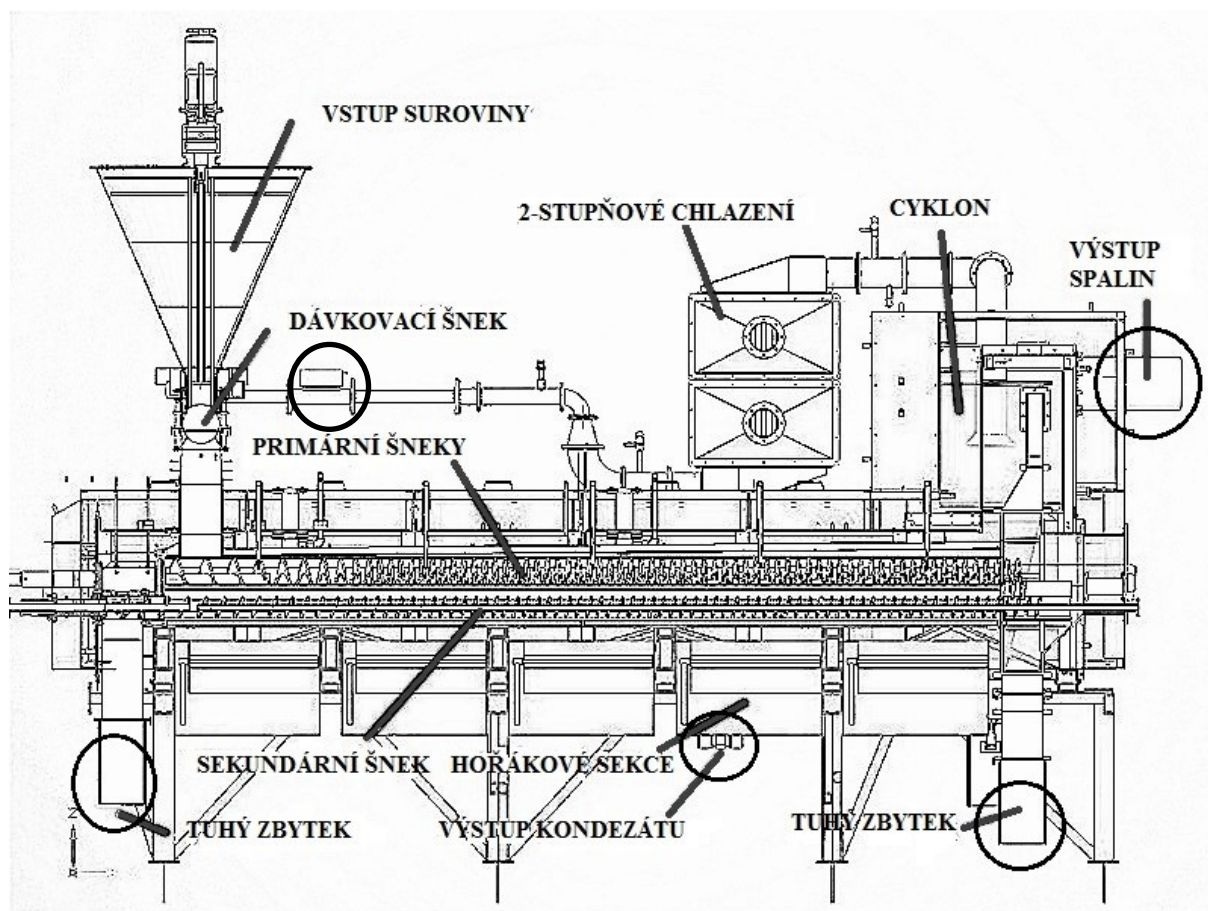
Vstupním materiálem, který jsem si pro zhodnocení procesu vybrala, jsou odpadní pneumatiky (tedy odpadní pryž), které jsou z ekologického a množství hlediska problémové.

Měření bylo provedeno na poloprovozním pyrolýzním zařízení Pyromatic (popsáno v kapitole 8). Rozmezí teplot při procesu se pohybovalo od 500 °C do 650 °C a přetlaku cca 2 kPa. Před samotným zahájením měření byl pyrolýzní reaktor profukován inertním plynem – argonem, který zbavuje prostor přebytečného kyslíku a zároveň během procesu nereaguje se vznikajícími látkami.

Odpadní pneumatiky byly váženy a do reaktoru dávkovány pásovým dopravníkem v množství $0,0083 \text{ kg}\cdot\text{s}^{-1}$ ($30 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$) a při teplotách 500 °C, 550 °C, 600 °C a 650 °C byly každých 30 minut prováděny odběry výstupních produktů – pyrolýzního plynu, pyrolýzního oleje a pyrolýzního koksu.

- pyrolýzního plyn - měřen membránovým průtokoměrem
- pyrolýzního olej - stáčen ze zásobníku pro kapalnou fázi a následně měřen v odměrném válci
- pyrolýzní koks – jímán v boxu na tuhý zbytek a vážen

Místa použitá pro měření na pyrolýzní jednotce Pyromatic jsou pro orientaci zaznačena v obrázku 9. 1. [15][19]



Obrázek 9.1 měřicí místa jednotky Pyromatic

název		jednotka	teplota pyrolýzního procesu			
podmínky	teplota	[°C]	500	550	600	650
vstupy	ZP	[m ³ _N .s ⁻¹]	0,0011	0,0016	0,0019	0,0022
	pneumatiky	[kg.s ⁻¹]	0,0083	0,0083	0,0083	0,0083
výstupy	pyrolýzní plyn	[m ³ _N .s ⁻¹]	0,0018	0,0023	0,0021	0,0028
	pyrolýzní olej	[kg.s ⁻¹]	0,0027	0,0033	0,0027	0,0027
	pyrolýzní koks	[kg.s ⁻¹]	0,0026	0,003	0,0034	0,0034

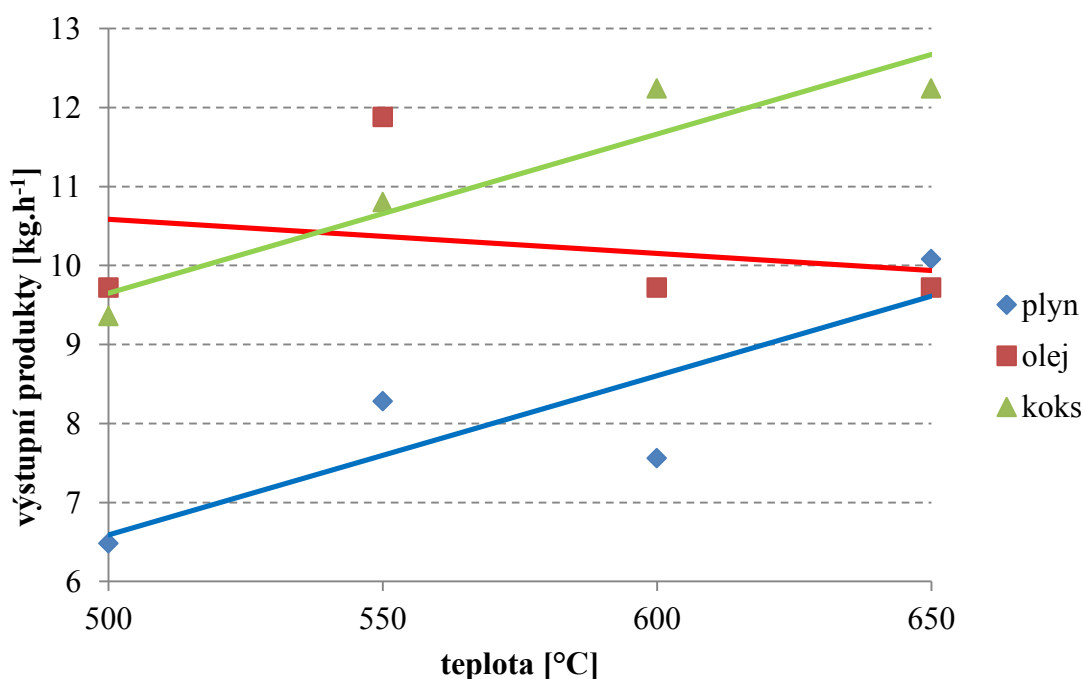
Tabulka 9.2 získané hodnoty z pyrolýzy odpadních pneumatik [15]

9.2 Výsledky a diskuze

Naměřené hodnoty z procesu pyrolýzy odpadních pneumatik jsou zaznamenány v tabulce 9.2.

Pokud výstupní hodnoty z tabulky 9.2 zakreslím do grafu 9.3, a spojím je regresní křivkou, je zřejmé, že se zvyšující se teplotou, pyrolýzního procesu, i když neuspořádaně, narůstá množství plyných a tuhých produktů na úkor produktů kapalných.

Teplota je tedy velmi důležitým faktorem při provozování pyrolýzního zařízení s ohledem na to, kterého produktu chci získat nejvíce nebo jaké vlastnosti produktu požaduji. Například, pokud budu chtít získávat hlavně pyrolýzní plyn, pak je pro mne nejvýhodnější se pohybovat při co nejvyšších teplotách, v mém případě tedy 650 °C a naopak pokud budu chtít mít největší množství pyrolýzního oleje, budu se snažit pohybovat v teplotách co možná nejnižších, tedy při teplotách okolo 500 °C.



Obrázek 9.3 průběh výstupních produktů s měnící se teplotou

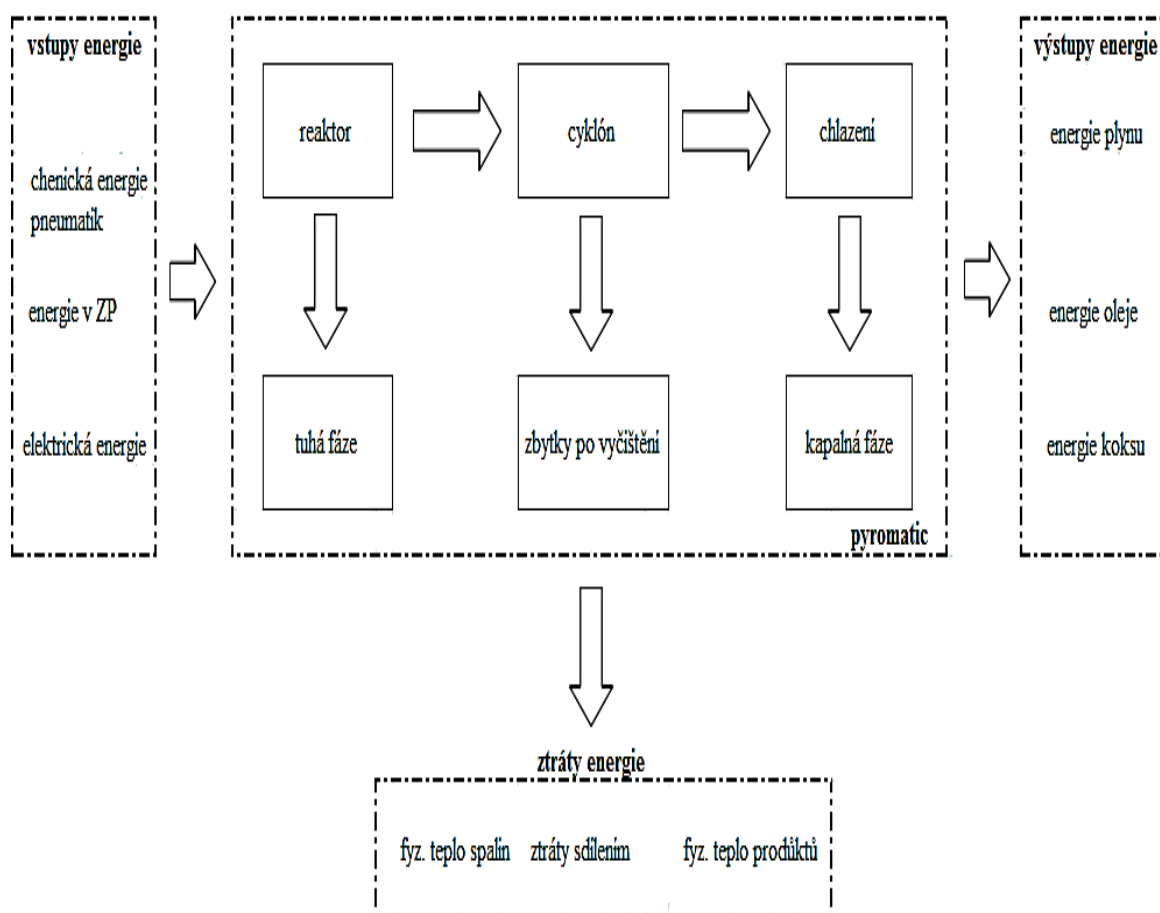
Toky energií

Z hlediska toků energií pyrolýzní jednotky Pyromatic můžeme charakterizovat 3 základní vstupy energie, a to chemickou energií obsaženou v odpadních pneumatikách, chemickou energií obsaženou v zemním plynu, který slouží pro vytápění pyrolýzního reaktoru a elektrickou energií. Fyzické teplo spalovacího vzduchu a zemního plynu neuvažují, protože je jeho hodnota ve srovnání s ostatními vstupními energiemi zanedbatelná.

V pyrolýzním reaktoru se chemická energie obsažená v odpadních pneumatikách, v průběhu procesu pyrolýzy, přemění na chemickou energii ve výstupních produktech, jimiž jsou pyrolýzní plyn, pyrolýzní olej a pyrolýzní koks.

Veškerá vstupní energie se nám však nepřemění na energii v produktech výstupních, jsou zde rovněž různé energetické ztráty, způsobené především: ztrátou fyzickým teplem ve spalinách, ztrátou fyzickým teplem výstupních produktů a zároveň ztrátou zapříčiněnou přenosem tepla ze stěn pyrolýzní jednotky do okolí.

Schéma celkového toku energií je pak možno vidět na obrázku 9.4.



Obrázek 9.4 jednotka pyromatic z hlediska toku energií

Kvalita výstupních produktů

V mnoha případech mne než kvantita produktů zajímá jejich energetická kvalita - tedy množství energie vyjadřované jako spalné teplo Q_n nebo výhřevnost Q_i . Tyto hodnoty jsou rovněž závislé na měnící se teplotě pyrolýzního procesu.

Spalné teplo pyrolýzního plynu, bylo stanoveno na základě jeho složení, kdy při provozu pyrolýzní jednotky byly kontinuálně měřeny různými analyzátory koncentrace vodíku H_2 , oxidu uhličitého CO_2 , metanu CH_4 , oxidu uhelnatého CO aj. a celkový obsah organického uhlíku.

Výsledky složení pyrolýzního plynu jsou uvedeny v tabulce 9.5.

teplota	zastoupení složek [%]								
[°C]	H_2	CO_2	CO	CH_4	C_2H_4	C_2H_6	$\sum C_3H_y$	C_4H_{10}	C_5H_{12}
500	12,8	2,4	2,8	17,9	3	4,4	5,6	4,2	5,3
550	13,3	2,3	3,7	19,8	3,9	4,7	5,2	3,6	3,4
600	22,2	1,9	3,1	29,2	4	4,9	5,4	3,7	3,6
650	28,3	1,4	2,9	4,6	5,2	6,3	7	4,8	4,6

Tabulka 9.5 procentuální zastoupení složek obsažených v pyrolýzním plynu.[19]

Z tabulky 9.5 je zřejmé, že s rostoucí teplotou narůstá v průběhu celého procesu množství H_2 , který se z 12,8 % dostává až na 28,3 %. Rovněž narůstá množství CH_4 , ale jen do teploty 600 °C, kdy při této teplotě dosahuje zastoupení až 29,2 %. Vyšší uhlovodíky C_xH_y také, se zvyšující se teplotou, postupně narůstají (až na některé výjimky viz tabulka 9.5). Množství CO zůstává během celého procesu, pyrolýzního zpracování, přibližně stejné.

Celkovou výhřevnost -spalné teplo- pyrolýzního plynu spočítám z výhřevností -spalných tepel- jednotlivých složek v plynu obsažených a jejich procentuálního zastoupení; viz rovnice (3) Výhřevnosti a spalná tepla jednotlivých složek pyrolýzního plynu, se kterými počítám, jsou uvedeny v tabulce 9. 6., získané z literatury [18].

název	jednotka	CO	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆
výhřevnost	[MJ.m ⁻³ _N]	12,63	10,78	35,88	59,46	64,35
spalné teplo	[MJ.m ⁻³ _N]	12,63	12,75	39,82	63,41	70,29

název	jednotka	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂
výhřevnost	[MJ.m ⁻³ _N]	87,58	93,22	123,81	156,56
spalné teplo	[MJ.m ⁻³ _N]	93,58	101,24	134,06	169,19

Tabulka 9.6 výhřevnost a spalné teplo jednotlivých složek pyrolyzního plynu [18]

Vzorec pro výpočet celkového spalného tepla pro pyrolyzní plyn:

$$Q_n = \sum_{i=1}^n \frac{\omega_i}{100} \cdot Q_{n,i} \quad [\text{MJ} \cdot \text{m}_N^{-3}] \quad (3)$$

kde:

Q_nspalné teplo plynu při dané teplotě $[\text{MJ} \cdot \text{m}_N^{-3}]$

ω_i zastoupení dané složky v plynu $[\%]$

$Q_{n,i}$ spalné teplo jednotlivých složek $[\text{MJ} \cdot \text{m}_N^{-3}]$

Pro zjištění hodnoty spalného tepla pyrolyzního plynu při 500 °C dosadím do vzorce (3); a získám (4).

$$Q_n = \frac{1}{100} \cdot [\omega_{\text{CO}} \cdot Q_{n,\text{CO}} + \omega_{\text{H}_2} \cdot Q_{n,\text{H}_2} + \omega_{\text{CH}_4} \cdot Q_{n,\text{CH}_4} + \omega_{\text{C}_2\text{H}_4} \cdot Q_{n,\text{C}_2\text{H}_4} + \\ + \frac{\omega_{\text{C}_3\text{H}_6} \cdot (Q_{n,\text{C}_3\text{H}_6} + Q_{n,\text{C}_3\text{H}_8})}{2} + \omega_{\text{C}_4\text{H}_{10}} \cdot Q_{n,\text{C}_4\text{H}_{10}} + \omega_{\text{C}_5\text{H}_{12}} \cdot Q_{n,\text{C}_5\text{H}_{12}}] \quad (4)$$

$$Q_n = \frac{1}{100} \cdot [2,8 \cdot 12,63 + 12,8 \cdot 12,75 + 17,9 \cdot 39,82 + 3 \cdot 63,41 + 4,4 \cdot 70,29 + \\ + \frac{5,6 \cdot (93,58 + 101,24)}{2} + 4,2 \cdot 134,06 + 5,3 \cdot 169,12]$$

$$Q_n = 34,2 [\text{MJ} \cdot \text{m}_N^{-3}]$$

Pro výpočet výhřevnosti pyrolýzního plynu, při určité teplotě, bude platit obdobný vzorec jako pro výpočet spalného tepla (5).

$$Q_i = \sum_{i=1}^n \frac{\omega_i}{100} \cdot Q_{i,i} \quad [\text{MJ} \cdot \text{m}^{-3}] \quad (5)$$

kde:

Q_i výhřevnost plynu při dané teplotě $[\text{MJ} \cdot \text{m}^{-3}]$,

$Q_{i,i}$ výhřevnost jednotlivých složek $[\text{MJ} \cdot \text{m}^{-3}]$

Pro zjištění výhřevnosti pyrolýzního plynu při teplotě 500 °C, pak po dosazení do vzorce (5) získám:

$$Q_i = \frac{1}{100} \cdot [\omega_{\text{CO}} \cdot Q_{i,\text{CO}} + \omega_{\text{H}_2} \cdot Q_{i,\text{H}_2} + \omega_{\text{CH}_4} \cdot Q_{i,\text{CH}_4} + \omega_{\text{C}_2\text{H}_4} \cdot Q_{i,\text{C}_2\text{H}_4} + \\ + \frac{\omega_{\text{C}_3\text{H}_y} \cdot (Q_{i,\text{C}_3\text{H}_6} + Q_{i,\text{C}_3\text{H}_8})}{2} + \omega_{\text{C}_4\text{H}_{10}} \cdot Q_{i,\text{C}_4\text{H}_{10}} + \omega_{\text{C}_5\text{H}_{12}} \cdot Q_{i,\text{C}_5\text{H}_{12}}] \quad (6)$$

$$Q_n = \frac{1}{100} \cdot [2,8 \cdot 12,63 + 12,8 \cdot 10,78 + 17,9 \cdot 35,88 + 3 \cdot 59,46 + 4,4 \cdot 64,35 + \\ + \frac{5,6 \cdot (87,58 + 93,22)}{2} + 4,2 \cdot 123,81 + 5,3 \cdot 156,56]$$

$$Q_i = 31,3 [\text{MJ} \cdot \text{m}^{-3}]$$

Výsledky výhřevnosti a spalného tepla pyrolýzního plynu při daných teplotách, je možno sledovat v tabulce 9.7.

teplota	°C	500	550	600	650
výhřevnost	$\text{MJ} \cdot \text{m}^{-3}_{\text{N}}$	31,3	28,8	33,9	31,7
spalné teplo	$\text{MJ} \cdot \text{m}^{-3}_{\text{N}}$	34,2	31,5	37,1	34,6

Tabulka 9.7 hodnoty výhřevnosti a spalného tepla pyrolýzního plynu

Nejvyšší výhřevnost má pyrolýzní plyn při teplotě 600 °C, kdy na takto vysokou výhřevnost má hlavně vliv relativně vysoké zastoupení uhlovodíků v pyrolýzním plynu, viz tabulka 9.7.

Rozbor pyrolýzního koksu byl proveden v laboratořích VŠB – Technické univerzity Ostrava dle standardizovaných postupů. Spalné teplo a výhřevnost byly určeny v laboratorním kalorimetru dle normy ČSN EN 15400 – Stanovení spalného tepla a výhřevnosti pro tuhá alternativní paliva.

Analýza pyrolýzního oleje byla uskutečněna v laboratořích firmy DEZA, a.s. Výsledky laboratorních rozborů byly provedeny na přístroji NA 1500 (fa. Fison Instrument) pro celkové stanovení C, H, O, N, S. Softwarem přístroje byly údaje přepočteny, dle Dulongova pravidla, na spalné teplo a výhřevnost byla stanovena podle standardizované normy ČSN 656169.[15]

Výsledné hodnoty, výstupních produktů pyrolýzního zpracování odpadních pneumatik, jsou uvedeny v tabulce 9.8, a pro lepší znázornění i graficky srovnány v obrázku 9.9.

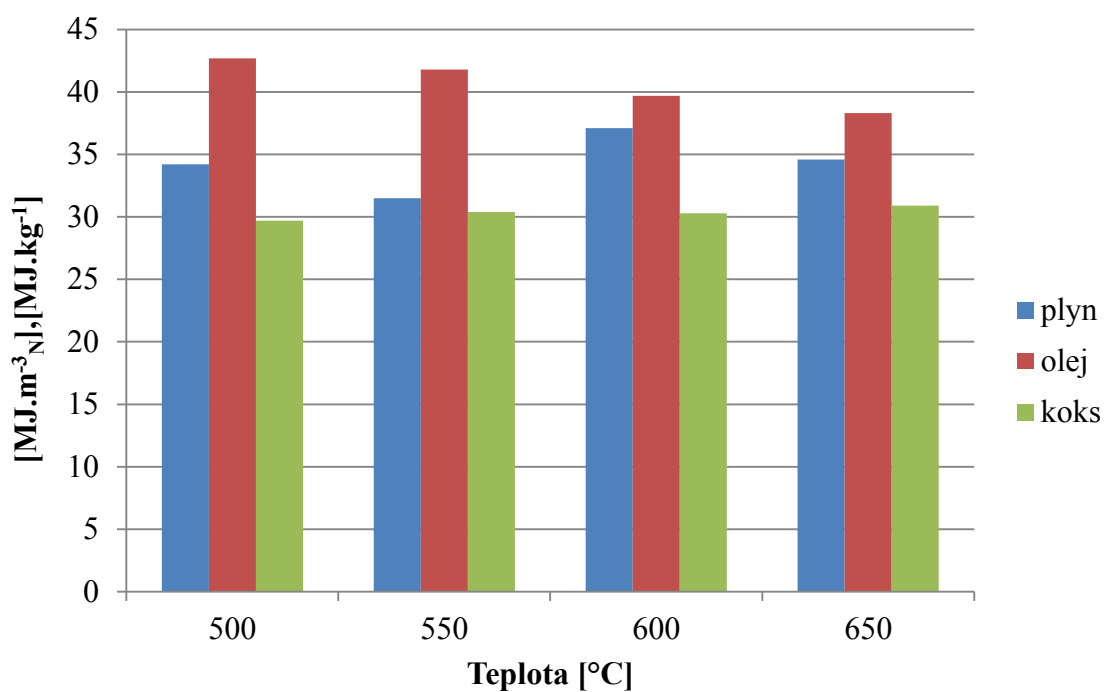
Je vidět, že ze všech výstupních produktů pyrolýzního procesu má nejvyšší hodnotu spalného tepla pyrolýzní olej při teplotě 500 °C, a to 42,7 MJ.kg⁻¹. U pyrolýzního oleje pozorují, že hodnota spalného tepla, s rostoucí teplotou pyrolýzního procesu, klesá. Při teplotě 500 °C získám nejvyšší hodnotu spalného tepla, avšak největší průtok je při 550 °C, proto se musím rozhodnout, která vlastnost bude rozhodující a podle toho nastavit podmínky pyrolýzního zpracování.

Pyrolýzní plyn má nejvyšší hodnotu spalného tepla 37,1 MJ.m⁻³_N při teplotě 600 °C. Se změnou teploty, pyrolýzního procesu, se neuspořádaně mění hodnota spalného tepla pyrolýzního plynu. Pro optimální podmínky výtěžnosti pyrolýzního plynu se je třeba rozhodnout, zdali potřebuji nejvyšší hodnotu spalného tepla (výhřevnosti) pyrolýzního plynu na úkor výstupního množství nebo mi bude stačit nižší energetická kvalita s největším objemovým průtokem.

Hodnota spalného tepla pyrolýzního koksu s rostoucí teplotou, pyrolýzního procesu, zůstává víceméně stejná - okolo 30 MJ. kg⁻¹. Pokud tedy bude stěžejním produktem pyrolýzního procesu pyrolýzní koks, pak je nejlepší pohybovat se při teplotě 650 °C, kdy budu mít nejlepší energetickou kvalitu výstupního produktu a zároveň i jeho maximální množství.

spalné teplo	teplota	[°C]	500	550	600	650
	pyrolýzní plyn	[MJ.m ⁻³ _N]	34,2	31,5	37,1	34,6
	pyrolýzní olej	[MJ.kg ⁻¹]	42,7	41,8	39,7	38,3
	pyrolýzní koks	[MJ.kg ⁻¹]	29,7	30,4	30,3	30,9

Tabulka 9.8 výsledné hodnoty spalného tepla jednotlivých výstupních produktů [19]



Obrázek 9.9 graf spalného tepla jednotlivých produktů při různých teplotách

Tepelný příkon

Tepelný příkon v jednotlivých výstupních produktech je hodnota, která je dána spalným teplem (popřípadě výhřevností) výstupního produktu a hmotnostním průtokem produktu, z tabulky 9.2, při dané procesní teplotě. Vztáhnou-li tepelný příkon na spalné teplo, pak vzorec bude (6):

$$P = \dot{m} \cdot Q_n \quad [\text{kW}] \quad (6)$$

kde:

\dot{m} hmotnostní tok při dané teplotě $[\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}]$

Q_n spalné teplo při dané teplotě $[\text{kJ} \cdot \text{m}^{-3}_N], [\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}]$

Pak tepelný příkon pyrolýzního oleje při teplotě 500 °C je (7):

$$P_{\text{ol},500^\circ\text{C}} = \dot{m}_{\text{ol},500^\circ\text{C}} \cdot Q_{n,\text{ol},500^\circ\text{C}} \quad (7)$$

$$P_{\text{ol},500^\circ\text{C}} = 0,0027 \cdot 42\,700$$

$$P_{\text{ol},500^\circ\text{C}} = 115,3 \text{ kW}$$

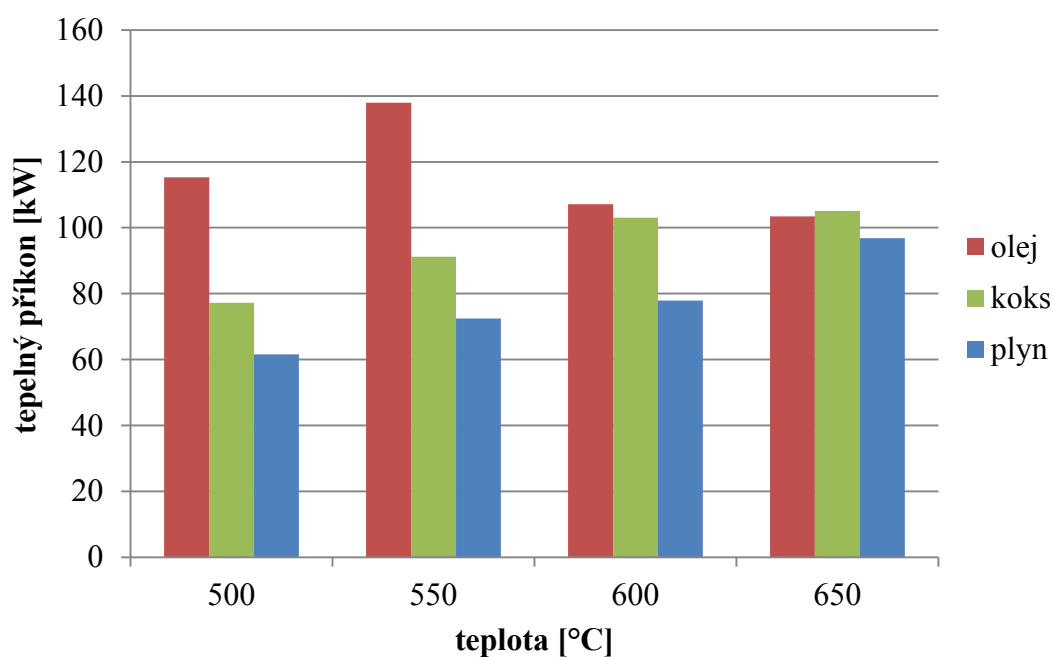
Tepelný příkon všech pyrolýzních produktů za daných teplot je uveden v tabulce 9.5 a obrázku 9.6, ze kterého je možné vidět, že největší tepelný příkon má pyrolýzní olej při teplotě 550 °C. Celkově tepelný příkon pyrolýzního oleje klesá, až na již zmíněnou teplotu 550 °C, kdy skokově naroste.

Tepelný příkon pyrolýzního plynu narůstá se zvětšující se teplotou, z 61,6 kW na 96,9 kW bez jakýchkoliv výkyvů.

Pyrolýzní koks má rovněž nejvyšší hodnotu při teplotě 650 °C a s narůstající teplotou se toto množství tepelného příkonu zvyšuje, z čehož, dle předchozích vlastností pyrolýzního koksu, můžeme konstatovat, že pyrolýzní koks má nejlepší kvalitativní i kvantitativní vlastnosti a tepelný příkon při teplotě 650 °C.

tepelný příkon [kW]	teplota °C			
	500	550	600	650
plyn	61,6	72,5	77,9	96,9
olej	115,3	137,9	107,2	103,4
koks	77,2	91,2	103	105

Tabulka 9.5 vypočtené hodnoty tepelných příkonů jednotlivých produktů



Obrázek 9.6 Tepelný příkon pyrolýzních produktů

Tepelný příkon jednotlivých produktů je důležitý pro určení množství tepla, které budou dále potřebovat například pro využití ve spalovací komoře nebo v jiném zařízení.

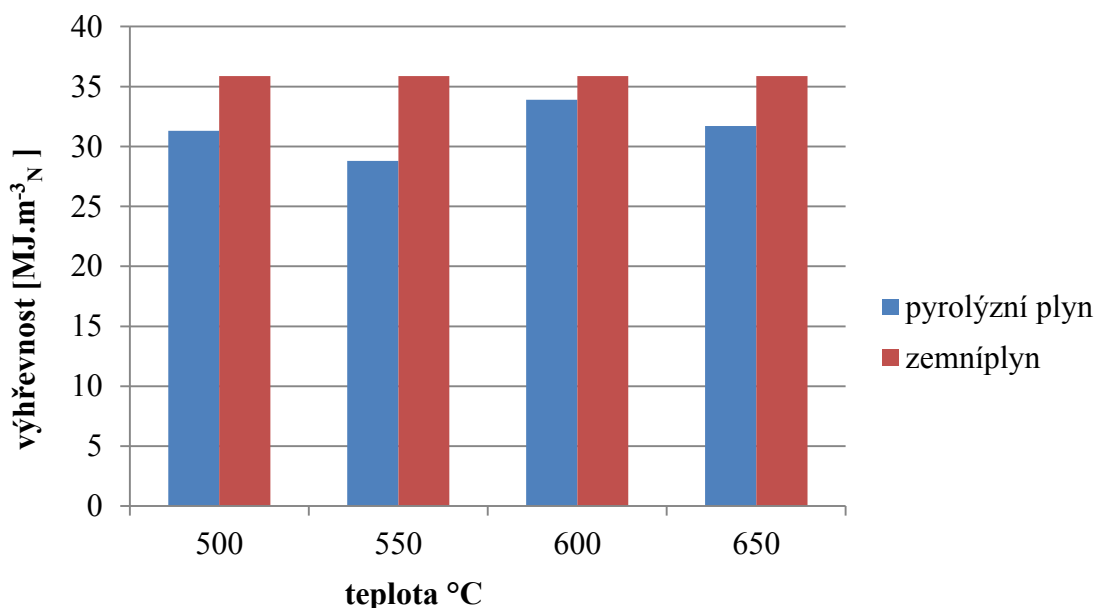
Srovnání zemního plynu s plynem pyrolýzním

Dokáže se pyrolýzní plyn svou výhřevností resp. spalným teplem vyrovnat plynu zemnímu, který je jednou ze základních energetických surovin?

Pro porovnání jsem si vybrala tranzitní zemní plyn, který má za normálních podmínek (tzn. při teplotě 0 °C a tlaku 101 325 Pa) hodnotu spalného tepla 39,8 MJ.m⁻³_N a hodnotu výhřevnosti 35,9 MJ.m⁻³_N. [17].

Pyrolýzní plyn se od plynu zemního liší hlavně svým složením a čistotou, kdy pyrolýzní plyn má více různých uhlovodíků a navíc je potřeba jej čistit od tuhých zbytků, které vznikají během pyrolýzního procesu.

Porovnáám-li výhřevnosti obou plynů, pak z obrázku 9.7 lze vidět, že při teplotě 600 °C se hodnota výhřevnosti pyrolýzního plynu nejvíce přiblíží výhřevnosti plynu zemního. Můžu tedy říci, že pyrolýzní plyn, z hlediska energetické kvality, je srovnatelný s plynem zemním.



Obrázek 9.7 srovnání výhřevnosti zemního a pyrolýzního plynu

Pokud má tedy pyrolýzní plyn podobné energetickou kvalitu jako plyn zemní, mohla bych zemní plyn nahradit plynem pyrolýzním, čímž by se mi pyrolýzní zařízení stalo, z hlediska topného plynu, soběstačným. Z tohoto hlediska by bylo nejlepší provádět pyrolýzní zpracování odpadních pneumatik při teplotě 600 °C.

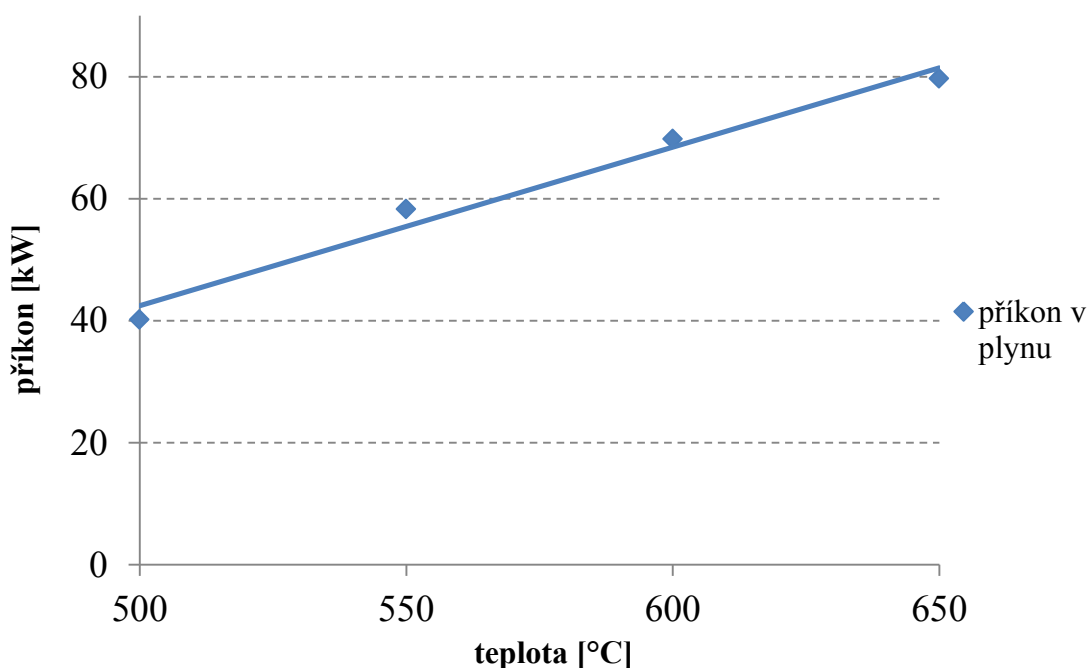
Příkon v topném plynu

Chování tepelného příkonu topného plynu je vidět v obrázku 9.8, kde je graficky znázorněna závislost teploty pyrolýzního procesu a příkonu v topném plynu, jehož hodnoty jsou uvedeny v tabulce 9.9 [15].

Z obrázku 9.8 lze vidět, že s rostoucí teplotou pyrolýzního procesu, narůstá množství přivedeného topného plynu (ZP), který potřebuji pro zahřátí pyrolýzního reaktoru na požadovanou teplotu procesu.

Hodnoty příkonu topného plynu vycházejí z rovnice (6), kdy se opět uvažuje s průtokem zemního plynu, uveden v tabulce 9.2, a jeho výhřevnosti [17].

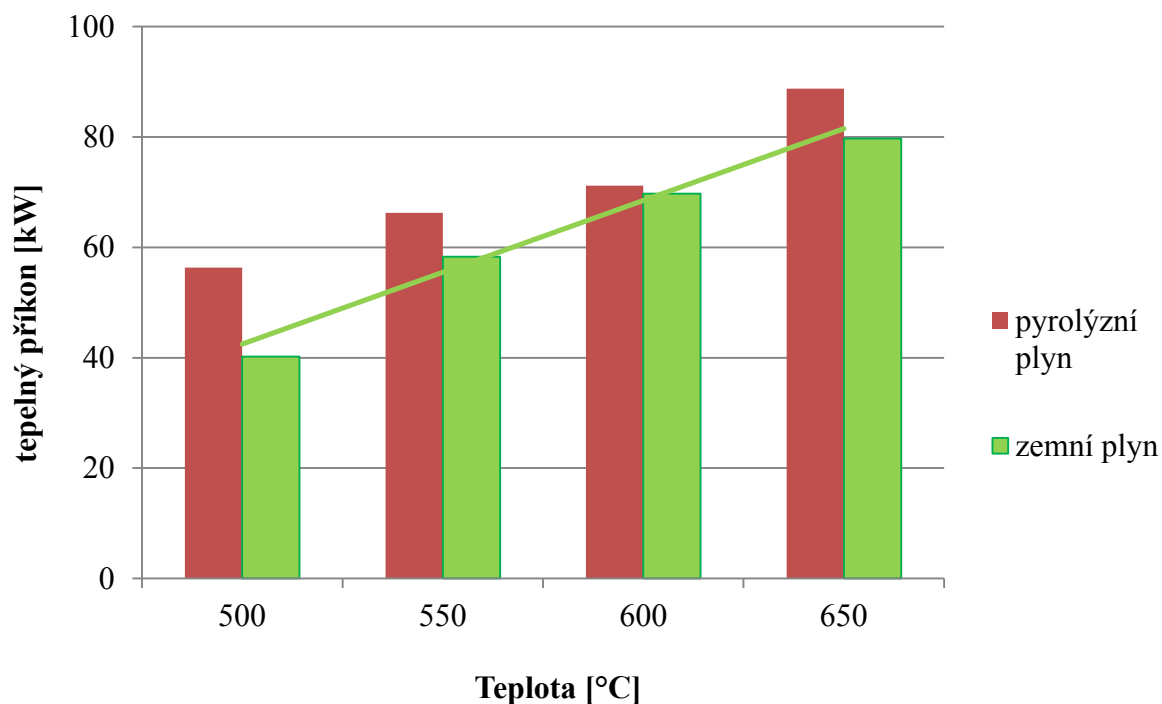
Porovná-li tepelný příkon pyrolýzního plynu, obrázek 9.10, který z jednotky vychází a tepelný příkon topného plynu, pak je zřejmé, že by část pyrolýzního plynu mohla sloužit k samostatnému provozu jednotky a zbylý pyrolýzní plyn by mohl sloužit pro další účely.



Obrázek 9.8 průběh příkonu v topném plynu s měnící se teplotou

příkon v ZP	teplota °C			
	500	550	600	650
P [kW]	40,2	58,3	69,8	79,7

Tabulka 9.9 naměřené hodnoty příkonu v topném plynu [15]



Obrázek 9.10 srovnání příkonů pyrolýzního a zemního plynu

Pozn. pro funkci pyrolýzního reaktoru je také potřebná elektrická energie k pohánění šnekových dopravníků a jiných zařízeních, která jsou v procesu pyrolýzy potřebná, avšak ta se v průběhu pyrolýzního procesu nijak zvlášť nemění a v porovnání s tepelným příkonem v zemním plynu je zanedbatelná. Proto jsem ji ve své práci nezhodnocovala.

10. Závěr

Pyrolýzou odpadních pneumatik, v poloprovozním pyrolýzním zařízení Pyromatic, získám tři výstupní produkty: pyrolýzní olej, pyrolýzní plyn, pyrolýzní koks. Hlavní faktor ovlivňující vlastnosti výstupních produktů, jak kvantitu výstupních produktů, tak i jejich kvalitu, je teplota pyrolýzního procesu, která se v mém případě pohybuje od 500 °C do 650 °C.

Se zvyšující se teplotou, z hlediska kvantity výstupních produktů roste množství pyrolýzního plynu a rovněž narůstá množství pyrolýzního koksu. Naopak tomu je u pyrolýzního oleje, kdy s rostoucí teplotou množství pyrolýzního oleje klesá.

Energetická kvalita (výhřevnost, spalné teplo) výstupních produktů se se zvyšující se teplotou mění. Pyrolýzní olej má nejvyšší hodnotu spalného tepla při teplotě 500 °C a to 42,7 MJ.kg⁻¹. Hodnota energetické kvality pyrolýzního oleje s rostoucí teplotou klesá. Pro pyrolýzní plyn je pak, z hlediska energetické kvality, nejvýhodnější provozovat pyrolýzní proces při teplotě 600 °C, kdy je hodnota spalného tepla (výhřevnosti) nejvyšší. Pyrolýzní koks svou energetickou kvalitu víceméně s rostoucí teplotou nemění.

Další stěžejní veličinou, kterou jsem zhodnocovala, je tepelný příkon jednotlivých výstupních produktů, kdy jednoznačně, s rostoucí teplotou, narůstá hodnota, jak pyrolýzního koksu, tak i pyrolýzního plynu. U pyrolýzního oleje je největší tepelný příkonu při teplotě 550 °C, i přesto, že je celková tendence tepelného příkonu, se zvětšující se teplotou, klesající.

Pokud bude stěžejním produktem pyrolýzního procesu pyrolýzní koks, budu se při procesu snažit pohybovat při teplotě 650 °C, kdy získám jak maximální tepelný příkon produktu, maximální energetickou kvalitu, tak i jeho největší množství. U pyrolýzního plynu a pyrolýzního oleje se musím rozhodnout, která vlastnost výstupního produktu pro mne bude stěžejní s ohledem na další využití.

Nemalým přínosem při pyrolýzním zpracování odpadních pneumatik je, že výstupní pyrolýzní plyn má z hlediska energetické kvality podobné vlastnosti jako plyn zemní, který slouží pro vytápění pyrolýzního reaktoru. Díky tomu by se jednotka mohla stát soběstačnou a méně nákladnou.

11. Seznam použité literatury

- [1] Studie zařízení na pyrolytický rozklad odpadu I. In: *Operační program životního prostředí* [online dokument]. 2010 [cit. 2013-02-28]. Dostupné z: <http://www.opzp.cz/ke-stazeni/252/10821/detail/studie-zarizeni-na-pyrolyticky-rozklad-odpadu-i/>
- [2] BRIDGWATER. BIOMASS FAST PYROLYSIS. THERMAL SCIENCES. 2004, roč. 8, č. 2, s. 21-49. ISSN 0354-9836. Dostupné z: <http://thermalscience.vinca.rs/2004/2/2>
- [3] BASU, Prabir. Biomass Gasification & Pyrolysis: Practical Design and Theory. Burlington (USA): Academic Press, 2010, 365 s. ISBN 978-0-12-374988-8.
- [4] Pyrolýzní technologie. Envicrack [online]. ©2010 [cit. 2013-02-24]. Dostupné z: <http://www.envicrack.cz/pyrolyza.html>
- [5] ENVICRACK. Pyrolýzní zpracování odpadů. Ostrava, 2008, 4 s. Dostupné z: http://www.strobo.cz/img/down_soubor1091.pdf
- [6] Současná paliva v cementářském průmyslu: mimořádná příloha časopisu odpadové fórum. Odpadové fórum. Praha: České ekologické manažerské centrum, 2009, č. 2. Dostupné z: <http://www.odpadoveforum.cz/prilohy/Priloha3.pdf>
- [7] WÓJTOWICZ, Marek A. a Michael A. SERIO. *Pyrolysis of scrap tires: Can it be profitable?*. CHEMTECH, 1996. Dostupné z: <http://www.afrinc.com/ngc/tire%20pyrolysis%20chemtech.pdf>
- [8] Přehled pyrolýzních technologií pro zpracování biomasy. In: Česká zemědělská univerzita v Praze: Technologie zpracování odpadů [online prezentace]. 2006 [cit. 2013-02-27]. Dostupné z: <http://odpady.tf.czu.cz/p.htm>
- [9] World Tires to 2015: Demand and sales forecast. In: Freedonia [online]. 2012 [cit. 2013-02-28]. Dostupné z: <http://www.freedoniagroup.com/World-Tires.html>
- [10] Thrown away: rubber and tires. In: Youthxchange [online]. 1999 [cit. 2013-02-28]. Dostupné z: http://www.youthxchange.net/main/b207_how-much-m.asp
- [11] Pyrolýza. Katedra energetiky, fakulta strojní [online pdf]. 2010 [cit. 2013-03-03]. Dostupné z: http://www1.vsb.cz/ke/vyuka/FRVS/CD_Biomasa_nove/Pdf/Pyrolyza.pdf
- [12] HLAVATÁ, Miluše. Odpadové hospodářství. Ostrava: VŠB- Technická univerzita Ostrava, 2004. ISBN 80-248-0737-8.
- [13] Zplyňování. Katedra energetiky, fakulta strojní [online pdf]. 2010 [cit. 2013-03-03]. Dostupné z: http://www1.vsb.cz/ke/vyuka/FRVS/CD_Biomasa_nove/Pdf/Zplynovani.pdf

- [14] O spalování tuhých paliv v lokálních topeništích. In: Tzbinfo [online článek]. 2012 [cit. 2013-03-03]. Dostupné z: <http://energetika.tzb-info.cz/8644-o-spalovani-tuhych-paliv-v-lokalnich-topenistich-2>
- [15] HONUS, S. *Bilanční energetická hodnocení pyrolýzního systému*. VŠB – TU Ostrava, 2011. 32 s. (výzkumná zpráva v rámci projektu MPO 2A-3TP1/052: Výzkum a vývoj modulové pyrolýzní jednotky pro zpracování vybrané složky odpadu a bioodpadu)
- [16] JÍLKOVÁ, Lenka, Karel CIAHOTNÝ a Radek ČERNÝ. Technologie pro pyrolýzu paliv a odpadů. Paliva [online pdf]. 2012, roč. 4, č. 3, s. 74-80 [cit. 2013-03-03]. Dostupné z: <http://paliva.vscht.cz/cz/archiv-clanku/detail/16>
- [17] FÍK, Josef. Spalovací vlastnosti ZP (I). In: *Tzbinfo* [online]. 2004 [cit. 2013-04-28]. Dostupné z: <http://www.tzb-info.cz/1963-spalovaci-vlastnosti-zp-i>
- [18] Plyn ve vytápění. Společnost pro techniku prostředí, Praha, 1994. 105 s.
- [19] HONUS, S. *Poznatky o produkci, vlastnostech a potenciálu využití pyrolýzního plynu*. VŠB – TU Ostrava, 2011. 41 s. (výzkumná zpráva v rámci projektu MPO 2A-3TP1/052: Výzkum a vývoj modulové pyrolýzní jednotky pro zpracování vybrané složky odpadu a bioodpadu)